

## 蚜虫报警信息素与类似物的合成及其 对桃蚜定居行为的影响

张钟宁 陈晓社 张广学 刘 珣

(中国科学院动物研究所, 北京)

蚜虫是主要的农业害虫之一, 它对作物的危害除直接吸取液汁外, 更严重的是传播多种植物病毒病(张广学等, 1981)。杀虫剂的大量使用, 使得蚜虫的抗性增长很快, 而且由于蚜虫迅速得毒和迅速传毒, 所以杀虫剂很难保护作物免遭蚜虫传播非持久性病毒。因此近年来国内外开展了蚜虫行为控制剂的研究(Montgomery 等, 1978; Briggs 等, 1983; Gibson 等, 1984; Dawsow 等, 1988; 张钟宁等, 1988)。

[反]- $\beta$ -法尼烯是许多蚜虫报警信息素的主要成分。它是蚜虫受到危害时, 从腹管分泌出的以告警于其他蚜虫逃散的化合物。其分子结构于 1972 年被 Bowers 等人鉴定。Pickett 等(1980)进一步报道了蚜虫报警信息素全成分的研究。本文将报道[反]- $\beta$ -法尼烯及其类似物的合成及生测结果。

### 一、材料与方 法

#### 1. [反]- $\beta$ -法尼烯(3-(4, 8-二甲基-3, 7-壬二烯)-丁二烯-1, 3) (I) 的制备

将 50 克三氧化二铝加热至 180℃, 使 4 克吡啶在减压下通过, 以中和酸性物质。在此温度及 10—20 毫米汞柱真空下, 将 100 克橙花叔醇以每分钟 6—12 滴的速度通过三氧化二铝, 得 85 克粗产品, 收率 92.3%。该黄色油为[反]- $\beta$ -法尼烯、[顺]- $\beta$ -法尼烯、 $\alpha$ -构型等的混合物。[反]- $\beta$ -法尼烯含量为 45.1%。

将 17 克粗油和 12 克液态二氧化硫封入一安瓿中, 在室温中静置过夜。去掉过量的二氧化硫后, 产品用氟罗里硅土(150 克)柱, 以乙醚-石油醚梯度层析, 得 9 克 3-(4, 8-二甲基-3, 7-壬二烯)-环戊酮烯, 收率 58%。

核磁共振谱(60 MHz)  $\delta$ : 1.7(9H, m), 2.08(8H, m), 3.7(4H, m), 5.16(2H, m), 5.78(1H, br, t)

将以上产物在 160℃, 0.1 毫米汞柱真空下快速分解蒸馏, 即可得到[反]- $\beta$ -法尼烯, 收率 71%。

核磁共振谱(60 MHz)  $\delta$ : 1.6—1.7(9H, m), 1.95—2.25(8H, m), 4.9—5.3(6H, m), 6.34(1H, dd,  $J_1 = 12$  Hz,  $J_2 = 18$  Hz)。

#### 2. 双十一酯(4-(4, 8-二甲基-3, 7-壬二烯)-环己-1, 4-二烯-1, 2-双十一甲酯) (II) 的制备

5.7 克丁炔二酸(0.05 mol/L), 17.4 克十一醇-1(0.1 mol/L) 以及 0.4 克对甲苯磺酸, 在 50 毫升苯中回流酯化, 待反应完成后, 将反应液冷却、水洗、干燥、挥发去溶剂。粗产物在 -20℃ 无水乙醇中结晶, 低温过滤并用冷甲醇冲洗, 得丁炔二酸双十一酯(III) 14.9 克, 收率 70%, 熔点 24—25℃。

核磁共振谱(60 MHz)  $\delta$ : 0.92(6H, t), 1.36(36H, m), 4.16(4H, t)。

将化合物(I) 2.04 克(0.01 mol/L) 和化合物(III) 4.22 克(0.01 mol/L) 在氮气保护下封入一安瓿中, 在 90℃ 烘箱中放置 2 小时。粗产品经氟罗里硅土柱, 用乙醚-石油醚梯度层析, 得化合物(II)

本文于 1987 年 6 月收到。

4.7 克, 收率 75%。

核磁共振谱 (60 MHz)  $\delta$ : 0.90 (6H, m), 1.30 (36H, m) 1.6—1.7 (9H, m), 2.06 (8H, m), 2.91 (4H, s), 4.06 (4H, t,  $J = 8\text{Hz}$ ), 5.06 (2H, m), 5.38 (1H, br, t)。

3. 双十四酯 (4-(4, 8-二甲基-3, 7-壬二烯)-环己-1, 4-二烯-1, 2-双十四酯) (IV) 的制备  
化合物 (I) 与丁炔二酸双十四酯反应, 方法同 2。

核磁共振谱 (60 MHz)  $\delta$ : 0.91 (6 H, m), 1.30 (48H, m), 1.6—1.7 (9H, m), 2.06 (8H, m), 2.91 (4H, s), 4.06 (4H, t), 5.06 (2H, m), 5.39 (1H, br, t)。

4. 蚜虫种群

将桃蚜 (*Myzus persicae*) 接种在大白菜叶片上, 繁殖一周后, 选择同龄期蚜虫分别接种在供试大白菜上, 试验前让这些蚜虫定居生长二天。

5. 生测方法

① 法尼烯试验

在室内盆栽大白菜上取有 10—20 头已定居的同龄期无翅蚜虫放在保湿培养皿内。将法尼烯 [内含 L-反]- $\beta$ -法尼烯 (36%) 溶解在己烷中, 分别配成 0.1 微升/毫升、0.3 微升/毫升、0.5 微升/毫升三个浓度。用微量注射器分别吸取各试样 10 微升, 滴入 3 支 20 毫升注射器内, 然后吸入 20 毫升空气, 在距定居蚜虫 1 厘米处通过针头将试样在 10 秒钟内释放完。对照组则在相同条件下释放空气。

每组设 8 个重复, 喷出气体 60 秒后统计蚜虫移动和骚动的数目。

② 双十一酯及双十四酯样品试验

将两个类似物分别用等量的吐温 80, 配制三种浓度: 1%、0.5% 和 0.1%。在室外盆栽大白菜植株上选择健壮、生长期相近的叶片, 以中脉为界, 一边涂抹样品, 另一边涂抹蒸馏水, 然后在两边接种同龄有翅若蚜各 10 头或 20 头, 用塑料网夹罩住。每种样品、每种浓度及对照均设 10 个重复。24 小时后开始观察, 每日一次持续一周, 然后隔三日观察一次, 共观察 25 天, 记录蚜虫在叶片上定居, 死亡情况。结果用 t 检验看差异是否显著。

二、结果与讨论

1. [反]- $\beta$ -法尼烯对桃蚜定居的影响

给在大白菜叶片上定居的桃蚜种群喷射含有 [反]- $\beta$ -法尼烯的气体, 使得部分蚜虫迅速从取食处离开, 部分蚜虫停止取食表现不安骚动; 但对照组的蚜虫种群没有或极少有这种反应 (表 1)。以定居种群平均数量为 100%, 则 [反]- $\beta$ -法尼烯浓度为 0.1 微升/毫升、0.3 微升/毫升、0.5 微升/毫升的气体释放于定居桃蚜种群上, 使定居种群中蚜虫移动的百分比分别为 44.73%、20.31%、24.79%; 使蚜虫骚动的百分比分别为 21.21%、14.06%、12.39%; 空气对照对蚜虫几乎没有影响。

表 1 [反]- $\beta$ -法尼烯样品实验结果

分 项 \ 浓 度	0.1 微升/毫升			0.3 微升/毫升			0.5 微升/毫升			对 照		
	总数	移动	骚动	总数	移动	骚动	总数	移动	骚动	总数	移动	骚动
行 为												
平 均	16.52	7.38	3.5	16.0	3.25	2.25	16.13	4	2	15.75	0.13	1.75
%	100	44.73	21.21	100	20.31	14.06	100	24.79	12.39	100	0.01	11.11

2. 类似物 (II) 和 (IV) 对桃蚜定居的影响

将桃蚜用笼罩住, 栖息在两侧分别涂有类似物溶液和蒸馏水的同一叶片上, 每日观察其在叶片上定

居情况,把不同样品,不同浓度的结果与对照进行比较。除浓度为 1% 的双十四酯和对照组之间没有显著差异外,其它均有显著性差异,说明类似物 (II) 比 (IV) 对忌避桃蚜定居有更为显著的效果(表 2)。

表 2 蚜虫报警信息素衍生物对桃蚜定居的影响

样 品	双十一酯 (II)			双十四酯 (IV)		
	0.1%	0.5%	1%	0.1%	0.5%	1%
t 检验值	6.02	20.82	6.45	3.8	3.69	2.75

$$t = 3.11 (0.01)$$

### 3. 类似物对桃蚜死亡的影响

在观察类似物对桃蚜定居影响的同时,记录蚜虫的死亡数量,处理和对照两组的差异性见表 3。几种处理及对照组中,桃蚜均在第六天开始陆续死亡,到第十九天后趋于稳定,所设对照与处理的桃蚜死亡率之间没有显著性差异,说明类似物 (II) 和 (IV) 对桃蚜死亡没有影响。

实验结果表明[反]- $\beta$ -法尼烯忌蚜作用与浓度有关,浓度为 0.1 微升/毫升要比 0.3 微升/毫升对蚜虫的移动及骚动更为显著。蚜虫报警信息素类似物双十一酯和双十四酯一般可维持作用半个月以上,比[反]- $\beta$ -法尼烯有明显的持效性。其中以浓度为 0.5% 的双十一酯忌蚜效果最好;以浓度为 1% 的双十四酯效果最差。说明高浓度对忌蚜活性可能有抑制作用。比较双十一酯的三个不同浓度处理,0.5% 的活性优于 1% 和 0.1%,表明此化合物在一个适当的浓度下,忌蚜活性最高。

表 3 蚜虫报警信息素衍生物对桃蚜死亡的影响

样 品	双十一酯 (II)						双十四酯 (IV)					
	0.1%		0.5%		1%		0.1%		0.5%		1%	
浓 度												
处 理	处理	对照	处理	对照	处理	对照	处理	对照	处理	对照	处理	对照
蚜虫总数	7.9	8.1	6.8	4.5	5.2	4.6	3.4	2.2	2.9	1.0	2.5	0.9
蚜虫均值	0.61	0.62	0.52	0.35	0.40	0.35	0.26	0.17	0.22	0.08	0.19	0.07
t 检验值	0.10		0.80		0.30		0.91		0.88		1.22	

$$t = 1.782(0.10)$$

## 参 考 文 献

- 张广学、钟铁森 1981 几种蚜虫生活周期型的研究。动物学集刊 2:7—17。  
 张钟宁等 1988 几个具有生物活性的蚜虫报警信息素类似物。昆虫学报 31(4): 435—8。  
 Bowers, W. S., L. R. Nault, R. E. Webb & S. R. Dutky 1972 Aphid alarm pheromone: isolation identification, synthesis. *Science* 177: 1121—2.  
 Dawson, G. W., D. C. Griffiths, J. A. Pickett, M. S. Smith & C. M. Woodcock 1982 Improved preparation of (E)- $\beta$ -farnesene and its activity with economically important aphids. *J. Chem. Ecol.* 8: 1111—7.  
 Dawson, G. W., D. C. Griffiths, J. A. Pickett, R. T. Plumb, C. M. Woodcock & Zhang Zhong-Ning 1988 Structure/activity studies on aphid alarm pheromone derivatives and their field use against transmission of barley yellow dwarf virus. *Pestic. Sci.* 22: 17—30.  
 Gibson, R. W., J. A. Pickett, G. W. Dawson, A. D. Rice & M. F. Stribley 1984 Effects of aphid alarm pheromone derivatives and related compounds on non and semipersistent plant virus transmission by *Myzus persicae*. *Ann. Appl. Biol.* 104: 203—9.  
 Montgomery, M. E. & L. R. Nault 1978 Effects of age and wing polymorphism on the sensitivity of *Myzus*

*persicae* to alarm pheromone *Ann. Entomol. Soc. Am.* 71: 788—90.

Pickett, J. A. & D. C. Griffiths 1980 Composition of aphid alarm pheromones *J. Chem. Ecol.* 6: 349—60.

## **SYNTHESIS OF THE APHID ALARM PHEROMONE AND ANALOGUES AND THEIR INFLUENCE ON THE SETTLING BEHAVIOUR OF *MYZUS PERSICAE***

**ZHANG ZHONG-NING   CHEN XIAO-SHE   ZHANG GUANG-XUE   LIU XUN**

*(Institute of Zoology, Academia Sinica, Beijing)*